



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03023644.2

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03023644.2
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 17.10.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Wittelsbacherplatz 2
80333 München
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen
Temperaturen und Bauteil

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

G23C/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

17. Okt. 2003

1

Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen und Bauteil

5

Die Erfindung betrifft eine Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen gemäss Anspruch 1, wobei das Bauteil insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine ist, und ein Bauteil gemäss Anspruch 6.

10

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf eine Schutzschicht für ein Bauteil, das aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis besteht.

15

Schutzschichten für metallische Bauteile, die deren Korrosionsbeständigkeit und/oder Oxidationsbeständigkeit erhöhen sollen, sind im Stand der Technik in großer Zahl bekannt. Die meisten dieser Schutzschichten sind unter dem Sammelnamen MCrAlX bekannt, wobei M für mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel steht und weitere wesentliche Bestandteile Chrom, Aluminium und X = Yttrium, wobei letzteres auch ganz oder teilweise durch ein diesem äquivalentes Element aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der seltenen Erden ersetzt sein kann, sind.

25

Typische Beschichtungen dieser Art sind aus den US-Patenten 4,005,989 und 4,034,142 bekannt.

IDNR: 2443 / V: 02-1.00 / B: Val

30

Aus der EP-A 0 194 392 sind weiterhin zahlreiche spezielle Zusammensetzungen für Schutzschichten des obigen Typs mit Beimischungen weiterer Elemente für verschiedene Anwendungszwecke bekannt. Dabei ist auch das Element Rhenium mit Beimischungen bis 10% Gewichtsanteil neben vielen anderen wahlweise beifügbaren Elementen erwähnt. Wegen wenig spezifizierter weiter Bereiche für mögliche Beimischungen ist jedoch keine der angegebenen Schutzschichten für besondere Bedingungen qualifiziert, wie sie beispielsweise an Laufschaufeln und

35

Leitschaufeln von Gasturbinen mit hohen Eintrittstemperaturen, die über längere Zeiträume betrieben werden müssen, auftreten.

5 Schutzschichten, die Rhenium enthalten, sind auch aus dem US-Patent 5,154,885, der EP-A 0 412 397, der DE 694 01 260 T2 und der WO 91/02108 A1 bekannt. Die aus diesen Dokumenten insgesamt entnehmbare Offenbarung ist vorliegender Offenbarung in vollem Umfang zuzurechnen.

10

Ebenso offenbart die EP 1 306 454 A1 eine Schutzschicht bestehend aus Nickel, Kobalt, Chrom, Aluminium, Rhenium und Yttrium. Angaben über die Anteile von Nickel und Kobalt sind nicht vorhanden.

15

Ausführungen zum Aufbringen einer Schutzschicht auf ein thermisch hoch zu belastendes Bauteil einer Gasturbine sind der EP 0 253 754 91 zu entnehmen.

20 Die Bemühung um die Steigerung der Eintrittstemperaturen sowohl bei stationären Gasturbinen als auch bei Flugtriebwerken hat auf dem Fachgebiet der Gasturbinen eine große Bedeutung, da die Eintrittstemperaturen wichtige Bestimmungsgrößen für die mit Gasturbinen erzielbaren thermodynamischen Wirkungsgrade sind. Durch den Einsatz speziell entwickelter Legierungen als Grundwerkstoffe für thermisch hoch zu belastende Bauteile wie Leit- und Laufschaufeln, insbesondere durch den Einsatz einkristalliner Superlegierungen, sind Eintrittstemperaturen von deutlich über 1000°
25 C möglich. Inzwischen erlaubt der Stand der Technik Eintrittstemperaturen von 950° C und mehr bei stationären Gasturbinen sowie 1100° C und mehr in Gasturbinen von Flugtriebwerken.

30 Beispiele zum Aufbau einer Turbinenschaufel mit einem einkristallinen Substrat, die seinerseits komplex aufgebaut sein kann, gehen hervor aus der WO 91/01433 A1.

Während die physikalische Belastbarkeit der inzwischen entwickelten Grundwerkstoffe für die hoch belasteten Bauteile im Hinblick auf mögliche weitere Steigerungen der Eintrittstemperaturen weitgehend unproblematisch ist, muss zur Erzielung einer hinreichenden Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion auf Schutzschichten zurückgegriffen werden. Neben der hinreichenden chemischen Beständigkeit einer Schutzschicht unter den Angriffen, die von Rauchgasen bei Temperaturen in der Größenordnung von 1000° C zu erwarten sind, muss eine Schutzschicht auch genügend gute mechanische Eigenschaften, nicht zuletzt im Hinblick auf die mechanische Wechselwirkung zwischen der Schutzschicht und dem Grundwerkstoff, haben. Insbesondere muss die Schutzschicht hinreichend duktil sein, um eventuellen Verformungen des Grundwerkstoffes folgen zu können und nicht zu reißen, da auf diese Weise Angriffspunkte für Oxidation und Korrosion geschaffen würden. Hierbei kommt typischerweise das Problem auf, dass eine Erhöhung der Anteile von Elementen wie Aluminium und Chrom, die die Beständigkeit einer Schutzschicht gegen Oxidation und Korrosion verbessern können, zu einer Verschlechterung der Duktilität der Schutzschicht führt, so dass mit einem mechanischen Versagen, insbesondere der Bildung von Rissen, bei einer in einer Gasturbine üblicherweise auftretenden mechanischen Belastung zu rechnen ist. Beispiele für die Verringerung der Duktilität der Schutzschicht durch die Elemente Chrom und Aluminium sind im Stand der Technik bekannt.

Aus der WO 01/09403 A1 ist eine Superlegierung für ein Substrat bekannt, die ebenfalls Rhenium enthält. Es wird dort beschrieben, dass die von Rhenium gebildeten intermetallischen Phasen die Langzeitstabilität der Superlegierung reduziert. Dies kann durch Zugabe von Ruthenium verringert werden.

35

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Schutzschicht anzugeben, die eine gute Hochtemperaturbe-

ständigkei in Korrosion und Oxidation aufweist, eine gute Langzeitstabilität aufweist und die außerdem einer mechanischen Beanspruchung, die insbesondere in einer Gasturbine bei einer hohen Temperatur zu erwarten ist, besonders gut angepasst ist.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Schutzschicht gemäss Anspruch 1.

- 10 In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Maßnahmen aufgelistet.
Die in den Unteransprüchen aufgelisteten Maßnahmen können in vorteilhafter Art und Weise miteinander kombiniert werden.
- 15 Der Erfindung liegt u.a. die Erkenntnis zugrunde, dass die Schutzschicht in der Schicht und in dem Übergangsbereich zwischen Schutzschicht und Grundwerkstoff spröde Chrom-Rhenium-Ausscheidungen zeigt. Diese mit der Zeit und Temperatur im Einsatz sich verstärkt ausbildenden Sprödphasen
- 20 führen im Betrieb zu stark ausgeprägten Längsrissen in der Schicht als auch im Interface Schicht-Grundwerkstoff mit anschließender Ablösung der Schicht. Durch die Wechselwirkung mit Kohlenstoff, der aus dem Grundwerkstoff in die Schicht hineindiffundieren kann oder während einer Wärmebehandlung im
- 25 Ofen durch die Oberfläche in die Schicht hineindiffundiert, erhöht sich zusätzlich die Sprödigkeit der Cr-Re-Ausscheidungen. Durch eine Oxidation der Chrom-Rhenium-Phasen wird die Triebkraft zur Rissbildung noch verstärkt.
- 30 Wichtig ist dabei auch der Einfluss von Kobalt, die thermischen und mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Bauteil aufzuzeigen, das einen erhöhten Schutz gegen Korrosion und

35 Oxidation aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine oder Dampfturbine, das zum Schutz gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen einer Schutzschicht der vorbeschriebenen Art aufweist.

5

Die Erfindung wird im folgenden näher erläutert.

Es zeigen

Figur 1 ein Schichtsystem mit einer Schutzschicht,

Figur 2 Versuchsergebnisse zyklischer Belastungsversuche,

Figur 3 eine Gasturbine,

Figur 4 eine Brennkammer und

Figur 5 eine Turbinenschaufel.

10

Erfindungsgemäß weist eine Schutzschicht 7 (Fig. 1) zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur im wesentlichen folgende Elemente auf

15 (Angabe der Anteile in Gewichtsprozent):

0.5 bis 2 % Rhenium

15 bis 21 % Chrom

24 bis 26 % Kobalt

20 9 bis 11.5% Aluminium

0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden, Rest Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen (NiCoCrAlY).

25 Dabei wird die vorteilhafte Wirkung des Elementes Rhenium ausgenutzt unter Verhinderung der Sprödphasenbildung.

Festzustellen ist, dass die Anteile der einzelnen Elemente besonders abgestimmt sind im Hinblick auf ihre Wirkungen, die
30 in Zusammenhang mit dem Element Rhenium zu sehen sind. Wenn

die Anteile so bemessen sind, dass sich keine Chrom-Rhenium-Ausscheidungen bilden, entstehen vorteilhafterweise keine Sprödphasen während des Einsatzes der Schutzschicht, so dass das Laufzeitverhalten verbessert und verlängert ist.

- 5 Dies geschieht nicht nur durch einen geringen Chromgehalt, sondern auch, unter Berücksichtigung des Einflusses von Aluminium auf die Phasenbildung, durch genaue Bemessung des Gehalts an Aluminium.

- 10 Die Auswahl von 24 bis 26% Kobalt verbessert überraschend deutlich und überproportional die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Schutzschicht 7.

- Bei diesem eng ausgewählten Bereich an Kobalt wird die Entstehung und weitere Bildung der γ' Phase der Legierung besonders gut unterdrückt, die normalerweise zu einem Peak in dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Legierung führt.
15 Dieser Peak würde ansonsten beim Hochheizen des Bauteils mit der Schutzschicht 7 (Anfahren der Turbine) oder anderen Temperaturschwankungen hohe mechanischen Spannungen (thermal mismatch) zwischen Schutzschicht 7 und Substrat 4
20 verursachen.

Dies wird durch den erfindungsgemäß ausgewählten Kobaltgehalt zumindest drastisch reduziert.

- In Wechselwirkung mit der Reduzierung der Sprödphasen, die sich besonders unter höheren mechanischen Eigenschaften
25 negativ auswirken, wird durch die Verringerung der mechanischen Spannungen durch den ausgewählten Kobalt-Gehalt die mechanischen Eigenschaften verbessert.

- Auch die gewünschte Bildung der β -Phase der Legierung wird durch den erfindungsgemäß ausgewählten Kobaltgehalt besonders
30 gefördert.

Günstig ist es dabei den Anteil von Rhenium auf 1 bis 1.8%, den Chromgehalt auf 16 bis 18%, den Aluminiumgehalt auf 9.5 bis 11% und den Yttrium-Gehalt auf 0.3 bis 0.5% festzulegen.

- 35 Die Schutzschicht weist bei guter Korrosionsbeständigkeit eine besonders gute Beständigkeit gegen Oxidation auf und zeichnet sich auch durch besonders gute Duktilitätseigen-

schaften aus, so dass sie besonders qualifiziert ist für die Anwendung in einer Gasturbine bei einer weiteren Steigerung der Eintrittstemperatur. Während des Betriebs kommt es kaum zu einer Versprödung, da die Schicht kaum Chrom-Rhenium-Ausscheidungen aufweist, die im Laufe des Einsatzes verspröden. Die Superlegierung weist keine oder maximal 6vol% Chrom-Rhenium-Ausscheidungen auf.

Besonders günstig ist es dabei den Anteil von Rhenium auf etwa 1,5%, den Chromgehalt auf etwa 17%, den Aluminiumgehalt auf etwa 10%, den Kobaltgehalt auf etwa 25% und den Yttriumgehalt auf etwa 0,4% festzulegen. Gewisse Schwankungen ergeben sich aufgrund großindustrieller Herstellung.

Die beschriebene Schutzschicht wirkt auch als Haftvermittlerschicht zu einer Superlegierung.

Auf diese Schicht können weitere Schichten, insbesondere keramische Wärmedämmschichten aufgebracht werden.

Bei diesem Bauteil ist die Schutzschicht vorteilhafterweise aufgetragen auf ein Substrat aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis.

Als Substrat kommt insbesondere folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent):

0,03 bis 0,05% Kohlenstoff

18 bis 19% Chrom

12 bis 15% Kobalt

3 bis 6% Molybdän

1 bis 1,5% Wolfram

2 bis 2,5% Aluminium

3 bis 5% Titan

wahlweise geringe Anteile von Tantal, Niob, Bor und/oder Zirkon, Rest Nickel

Solche Werkstoffe sind als Schmiedelegierungen unter den Bezeichnungen Udimet 520 und Udimet 720 bekannt.

Alternativ kommt für das Substrat des Bauteils folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent):

5

	0,1 bis	0,15	% Kohlenstoff
	18 bis	22	% Chrom
	18 bis	19	% Kobalt
	0 bis	2	% Wolfram
10	0 bis	4	% Molybdän
	0 bis	1,5	% Tantal
	0 bis	1	% Niob
	1 bis	3	% Aluminium
	2 bis	4	% Titan
15	0 bis	0,75	% Hafnium

wahlweise geringe Anteile von Bor und/oder Zirkon, Rest Nickel.

Zusammensetzungen dieser Art sind als Gusslegierungen unter den Bezeichnungen GTD222, IN939, IN6203 und Udimet 500 bekannt.

20

Eine weitere Alternative für das Substrat des Bauteils ist folgende Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent):

	0,07 bis	0,1%	Kohlenstoff
25	12 bis	16%	Chrom
	8 bis	10%	Kobalt
	1,5 bis	2%	Molybdän
	2,5 bis	4%	Wolfram
	1,5 bis	5%	Tantal
30	0 bis	1%	Niob
	3 bis	4%	Aluminium
	3,5 bis	5%	Titan
	0 bis	0,1%	Zirkon
	0 bis	1%	Hafnium

35 wahlweise ein geringer Anteil von Bor, Rest Nickel.

Zusammensetzungen dieser Art sind als Gusslegierungen PWA1483SX, IN738LC, GTD111, IN792CC und IN792DS bekannt;

als besonders bevorzugt wird der Werkstoff IN738LC angesehen.

Als weitere Alternative für das Substrat des Bauteils
5 wird folgende Zusammensetzung angesehen (Angaben in Gewichtsprozent):

etwa 0,25 % Kohlenstoff

	24	bis	30	% Chrom .
10	10	bis	11	% Nickel
	7	bis	8	% Wolfram
	0	bis	4	% Tantal
	0	bis	0,3	% Aluminium
	0	bis	0,3	% Titan
15	0	bis	0,6	% Zirkon

wahlweise ein geringer Anteil von Bor, Rest Kobalt.

Solche Zusammensetzungen sind bekannt als Gusslegierungen unter den Bezeichnungen FSX414, X45, ECY768 und MAR-M-509.

20 Die Dicke der Schutzschicht auf dem Bauteil wird vorzugsweise auf einen Wert zwischen etwa 100µm und 300µm bemessen.

Die Schutzschicht eignet sich besonders zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation, während das Bauteil
25 bei einer Materialtemperatur um etwa 950° C, bei Flugturbinen auch um etwa 1100° C, mit einem Rauchgas beaufschlagt wird.

Die Schutzschicht gemäß der Erfindung ist damit besonders
30 qualifiziert zum Schutz eines Bauteils einer Gasturbine, insbesondere einer Leitschaufel, Laufschaufel oder anderen Komponente, die mit heißem Gas vor oder in der Turbine der Gasturbine beaufschlagt wird.

Die Schicht kann als overlay (Schutzschicht ist die äußere
35 Schicht oder als Bondcoat (Schutzschicht ist eine Zwischenschicht) verwendet werden.

Figur 1 zeigt als ein Bauteil ein Schichtsystem 1.

5 Das Schichtsystem 1 besteht aus einem Substrat 4.

Das Substrat 4 kann metallisch und/oder keramisch sein. Insbesondere bei Turbinenbauteilen, wie z.B. Turbinenlauf- 120 (Fig. 2) oder -leitschaufeln 130 (Fig. 3, 5), Brennkammerauskleidungen 155 (Fig. 4) sowie anderen Gehäuseteilen einer Dampf- oder Gasturbine 100 (Fig. 5), besteht das Substrat 4 aus einer nickel-, kobalt- oder eisenbasierten Superlegierung.

Auf dem Substrat 4 ist die erfindungsgemäße Schutzschicht 7 vorhanden.

15 Diese kann als äußere Schicht oder Zwischenschicht verwendet werden.

Im letzteren Fall ist auf der Schutzschicht 7 eine keramische Wärmedämmschicht 10 vorhanden.

Die Schicht 7 kann auf neu hergestellte Bauteile und
20 wiederaufgearbeitete Bauteile aus dem Refurbishment aufgebracht werden.

Wiederaufarbeitung (Refurbishment) bedeutet, dass Bauteile nach ihrem Einsatz gegebenenfalls von Schichten (Wärmedämmschicht) getrennt werden und Korrosions- und Oxidationsprodukte entfernt werden, beispielsweise durch eine Säurebehandlung (Säurestrippen). Gegebenenfalls müssen noch Risse repariert werden. Danach kann ein solches Bauteil wieder beschichtet werden, da das Substrat 13 sehr teuer ist.

30

Figur 2 zeigt Versuchsergebnisse von Belastungsproben, die zyklischen Belastungen unterzogen wurden.

Dabei werden die Proben einer bestimmten mechanischen,
35 zyklischen Belastung (Schwingungsbelastung) und zyklischen Temperaturbelastungen ausgesetzt (TMF-Versuche).

Die Figur 2 zeigt die Versuchsergebnisse für eine Probe mit einer Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Anmeldung (Anmeldung) und Versuchsergebnisse für eine Schicht gemäß des Standes der Technik (StdT), die eine Zusammensetzung gemäß
5 der Patente US 5,154,885, US 5,273,712 oder US 5,268,238 aufweist.

Die Versuche wurden dehnungskontrolliert mit 0.51% Dehnung durchgeführt.

- 10 Die Schichten wurden aufgetragen auf ein Substrat mit der Bezeichnung PWA1484 (Pratt&Whitney alloy).

Aufgetragen ist in der Figur 2 die horizontal gemessene Risslänge gegenüber der Anzahl der Zyklen.

- 15 Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schicht nach dem Stand der Technik schon bei 700 Zyklen Risse aufweist, die sehr viel schneller wachsen als bei einer Schicht gemäß der Anmeldung.

- Bei der Schicht gemäß der Anmeldung treten erst unterhalb von
20 900 Zyklen Risse auf, die außerdem noch sehr viel kleiner sind als die bei der Schicht gemäß Stand der Technik. Auch das Risswachstum über die Anzahl der Zyklen ist deutlich geringer.

- Dies zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Schicht.
25

Die Figur 3 zeigt beispielhaft eine Gasturbine 100 in einem Längsteilschnitt.

- Die Gasturbine 100 weist im Inneren einen um eine
30 Rotationsachse 102 drehgelagerten Rotor 103 auf, der auch als Turbinenläufer bezeichnet wird.

- Entlang des Rotors 103 folgen aufeinander ein Ansauggehäuse 104, ein Verdichter 105, eine beispielsweise torusartige Brennkammer 110, insbesondere Ringbrennkammer 106, mit
35 mehreren koaxial angeordneten Brennern 107, eine Turbine 108 und das Abgasgehäuse 109.

Die Ringbrennkammer 106 kommuniziert mit einem beispielsweise ringförmigen Heißgaskanal 111. Dort bilden beispielsweise vier hintereinandergeschaltete Turbinenstufen 112 die Turbine 108.

- 5 Jede Turbinenstufe 112 ist aus zwei Schaufelringen gebildet. In Strömungsrichtung eines Arbeitsmediums 113 gesehen folgt im Heißgaskanal 111 einer Leitschaufelreihe 115 eine aus Laufschaufeln 120 gebildete Reihe 125.
- 10 Die Leitschaufeln 130 sind dabei an einem Innengehäuse 138 eines Stators 143 befestigt, wohingegen die Laufschaufeln 120 einer Reihe 125 bspw. mittels einer Turbinenscheibe 133 am Rotor 103 angebracht sind. An dem Rotor 103 angekoppelt ist ein Generator oder eine Arbeitsmaschine (nicht dargestellt).
- 15 Während des Betriebes der Gasturbine 100 wird vom Verdichter 105 durch das Ansauggehäuse 104 Luft 135 angesaugt und verdichtet. Die am turbinenseitigen Ende des Verdichters 105 bereitgestellte verdichtete Luft wird zu den Brennern 107
- 20 geführt und dort mit einem Brennmittel vermischt. Das Gemisch wird dann unter Bildung des Arbeitsmediums 113 in der Brennkammer 110 verbrannt.
- Von dort aus strömt das Arbeitsmedium 113 entlang des Heißgaskanals 111 vorbei an den Leitschaufeln 130 und den
- 25 Laufschaufeln 120. An den Laufschaufeln 120 entspannt sich das Arbeitsmedium 113 impulsübertragend, so dass die Laufschaufeln 120 den Rotor 103 antreiben und dieser die an ihn angekoppelte Arbeitsmaschine.
- 30 Die dem heißen Arbeitsmedium 113 ausgesetzten Bauteile unterliegen während des Betriebes der Gasturbine 100 thermischen Belastungen. Die Leitschaufeln 130 und Laufschaufeln 120 der in Strömungsrichtung des Arbeitsmediums 113 gesehen ersten Turbinenstufe 112 werden neben den die
- 35 Ringbrennkammer 106 auskleidenden Hitzeschildsteinen am meisten thermisch belastet.

Um den dort herrschenden Temperaturen standzuhalten, werden diese mittels eines Kühlmittels gekühlt.

Ebenso können die Substrate eine gerichtete Struktur aufweisen, d.h. sie sind einkristallin (SX-Struktur) oder weisen nur längsgerichtete Körner auf (DS-Struktur).

Als Material werden eisen-, nickel- oder kobaltbasierte Superlegierungen verwendet.

Beispielsweise werden Superlegierungen verwendet, wie sie aus der EP 1204776, EP 1306454, EP 1319729, WO 99/67435 oder WO 00/44949 bekannt sind; diese Schriften sind Teil der Offenbarung.

Die Schaufeln 120, 130 weisen erfindungsgemäße

Schutzschichten 7 gegen Korrosion und Korrosion auf (MCrAlX;

M ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), X steht für Yttrium (Y), Silizium (Si)

und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden) und/oder Wärme durch eine Wärmedämmschicht aufweisen. Die

Wärmedämmschicht besteht beispielsweise ZrO_2 , $Y_2O_3-ZrO_2$, d.h.

sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid.

Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B.

Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmschicht erzeugt.

Die Leitschaufel 130 weist einen dem Innengehäuse 138 der Turbine 108 zugewandten Leitschaufelfuß (hier nicht

dargestellt) und einen dem Leitschaufelfuß gegenüberliegenden Leitschaufelkopf auf. Der Leitschaufelkopf ist dem Rotor 103

zugewandt und an einem Befestigungsring 140 des Stators 143 festgelegt.

Die Figur 4 zeigt eine Brennkammer 110 einer Gasturbine, die ein Schichtsystem 1 aufweisen kann.

Die Brennkammer 110 ist beispielsweise als so genannte
5 Ringbrennkammer ausgestaltet, bei der eine Vielzahl von in Umfangsrichtung um die Turbinenwelle 103 herum angeordneten Brennern 102 in einen gemeinsamen Brennkammerraum münden. Dazu ist die Brennkammer 110 in ihrer Gesamtheit als
ringförmige Struktur ausgestaltet, die um die Turbinenwelle
10 103 herum positioniert ist.

Zur Erzielung eines vergleichsweise hohen Wirkungsgrades ist die Brennkammer 110 für eine vergleichsweise hohe Temperatur des Arbeitsmediums M von etwa 1000°C bis 1600°C ausgelegt. Um
15 auch bei diesen, für die Materialien ungünstigen Betriebsparametern eine vergleichsweise lange Betriebsdauer zu ermöglichen, ist die Brennkammerwand 153 auf ihrer dem Arbeitsmedium M zugewandten Seite mit einer aus Hitzeschildelementen 155 gebildeten Innenauskleidung versehen. Jedes Hitzeschildelement 155 ist arbeitsmediumsseitig mit einer besonders hitzebeständigen Schutzschicht ausgestattet oder aus hochtemperaturbeständigem Material gefertigt und weist die
20 Schutzschicht 7 gemäss Figur 1 auf.
Aufgrund der hohen Temperaturen im Inneren der Brennkammer 110 ist zudem für die Hitzeschildelemente 155 bzw. für deren Halteelemente ein Kühlsystem vorgesehen.
25

Die Materialien der Brennkammerwand und deren Beschichtungen können ähnlich der Turbinenschaufeln 120, 130 sein.
30

Die Brennkammer 110 ist insbesondere für eine Detektion von Verlusten der Hitzeschildelemente 155 ausgelegt. Dazu sind zwischen der Brennkammerwand 153 und den Hitzeschildelementen 155 eine Anzahl von Temperatursensoren 158 positioniert.
35

Figur 5 zeigt in perspektivischer Ansicht eine Schaufel 120, 130, die ein Schichtsystem 1 mit der erfindungsgemäßen Schutzschicht 7 aufweist.

Die Schaufel 120, 130 erstreckt sich entlang einer Längsachse 121.

Die Schaufel 120, 130 weist entlang der Längsachse 121 aufeinander folgend einen Befestigungsbereich 400, eine daran angrenzende Schaufelplattform 403 sowie einen Schaufelblattbereich 406 auf. Insbesondere im Schaufelblattbereich 406 ist die Schutzschicht 7 oder ein Schichtsystem 1 gemäss Figur 1 ausgebildet.

Im Befestigungsbereich 400 ist ein Schaufelfuß 183 gebildet, der zur Befestigung der Laufschaufeln 120, 130 an der Welle dient. Der Schaufelfuß 183 ist als Hammerkopf ausgestaltet. Andere Ausgestaltungen, beispielsweise als Tannenbaum- oder Schwalbenschwanzfuß sind möglich. Bei herkömmlichen Schaufeln 120, 130 werden in allen Bereichen 400, 403, 406 der Laufschaufel 120, 130 massive metallische Werkstoffe verwendet. Die Laufschaufel 120, 130 kann hierbei durch ein Gussverfahren, durch ein Schmiedeverfahren, durch ein Fräsverfahren oder Kombinationen daraus gefertigt sein.

17. Okt. 2003

Patentansprüche

1. Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen,

5 die aus folgenden Elementen zusammengesetzt ist

(Angaben in Gewichtsprozent):

0,5 bis 2% Rhenium,

15 bis 21% Chrom,

24 bis 26% Kobalt,

10 9 bis 11,5% Aluminium

0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

0,0 bis 1% Ruthenium,

15 Rest Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

2. Schutzschicht nach Anspruch 1, enthaltend

20 1 bis 1.8 % Rhenium

16 bis 18 % Chrom

9,5 bis 11 % Aluminium

0,3 bis 0,5% Yttrium und/oder ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der

25 Seltenen Erden.

3. Schutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend

30 1,5% Rhenium

17% Chrom

25% Kobalt

10% Aluminium

0,4% Yttrium und/oder ein äquivalentes Metall aus der
35 Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden.

4. Schutzschicht nach Anspruch 1, 2 oder 3,
die maximal 6 vol% Chrom-Rhenium-Ausscheidungen enthält.

5 5. Schutzschicht nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4,
auf der eine Wärmedämmschicht aufgebracht ist.

10 6. Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine,
das zum Schutz gegen Korrosion und Oxidation bei hohen
Temperaturen eine Schutzschicht nach einem oder mehreren
der Ansprüche 1 bis 4 aufweist.

17. Okt. 2003

Zusammenfassung

5 Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und
Oxidation bei hohen Temperaturen

10 Bekannte Schutzschichten mit hohem Al-und/oder Cr-Gehalt und
zusätzlich verstärkt durch Re bilden Sprödphasen aus, die
unter dem Einfluss von Kohlenstoff während des Einsatzes zu-
sätzlich verspröden.

Die erfindungsgemäße Schutzschicht hat die Zusammensetzung
0.5 bis 2% Rhenium, 24 bis 26% Kobalt, 15 bis 21% Chrom,
9 bis 11,5% Aluminium, 0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumin-
dest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend
15 Scandium und die Elemente der Seltenen Erden, 0 bis 1%
Ruthenium, Rest Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbe-
dingte Verunreinigungen, und zeigt kaum eine Versprödung
durch Cr/Re Ausscheidungen.

20

Figur 2

17. Okt. 2003

FIG 1

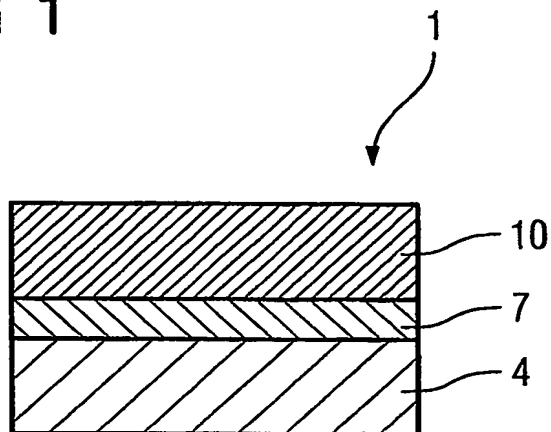
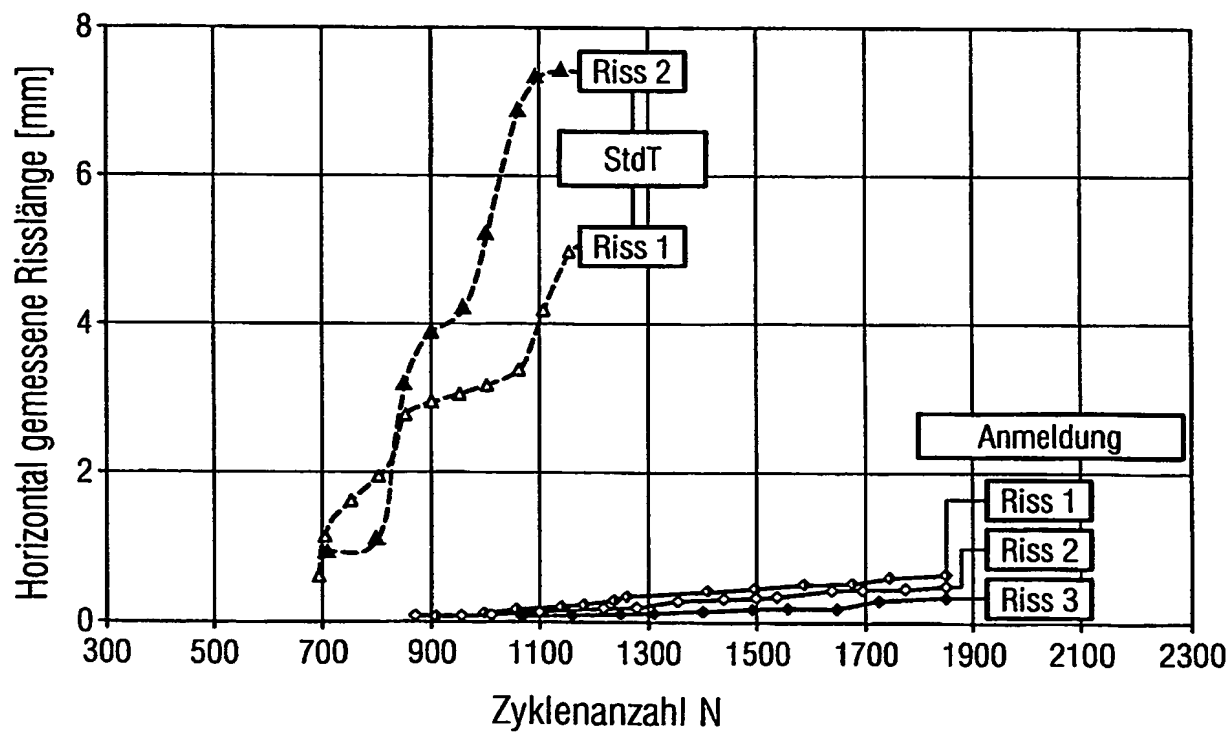


FIG 2



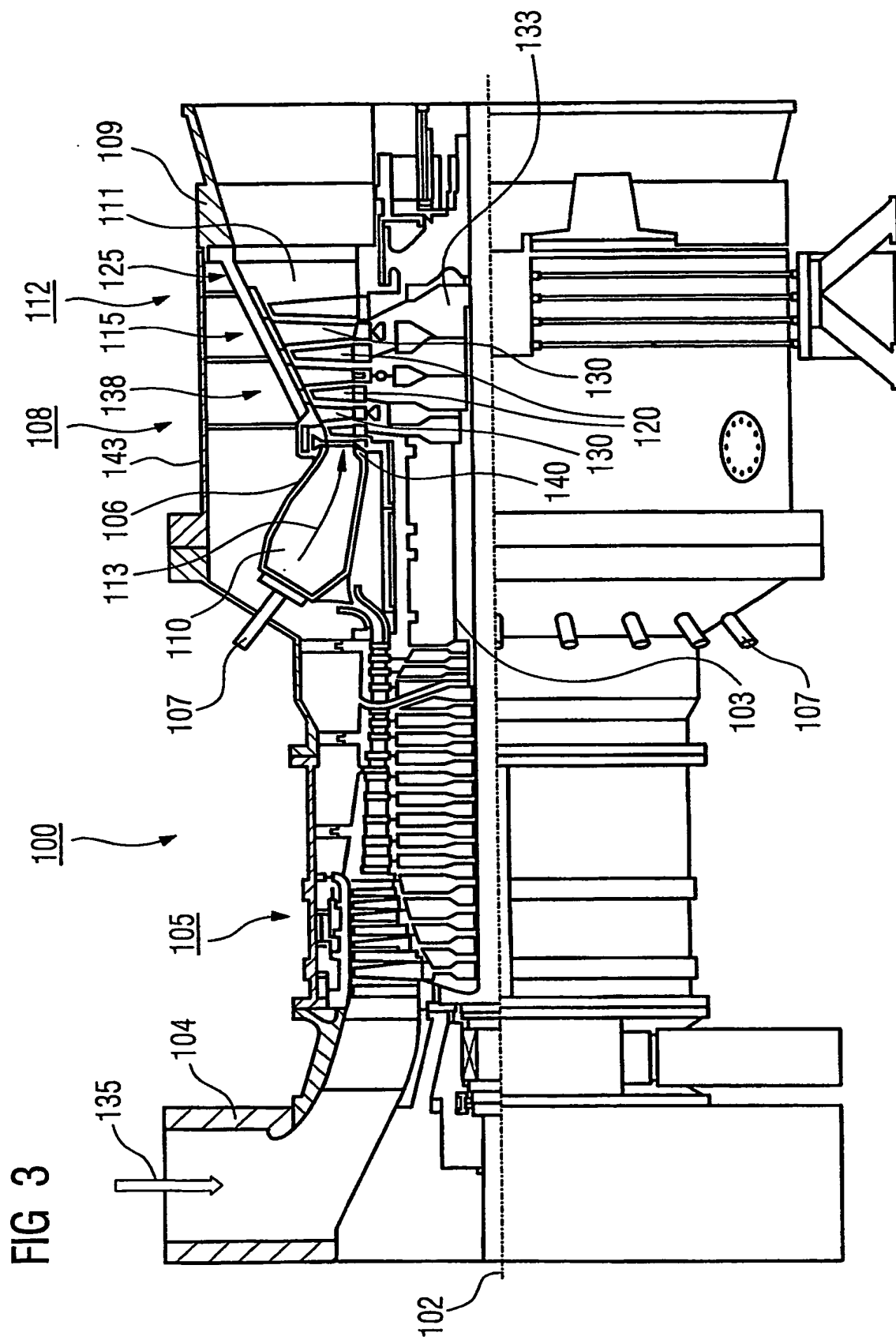


FIG 4

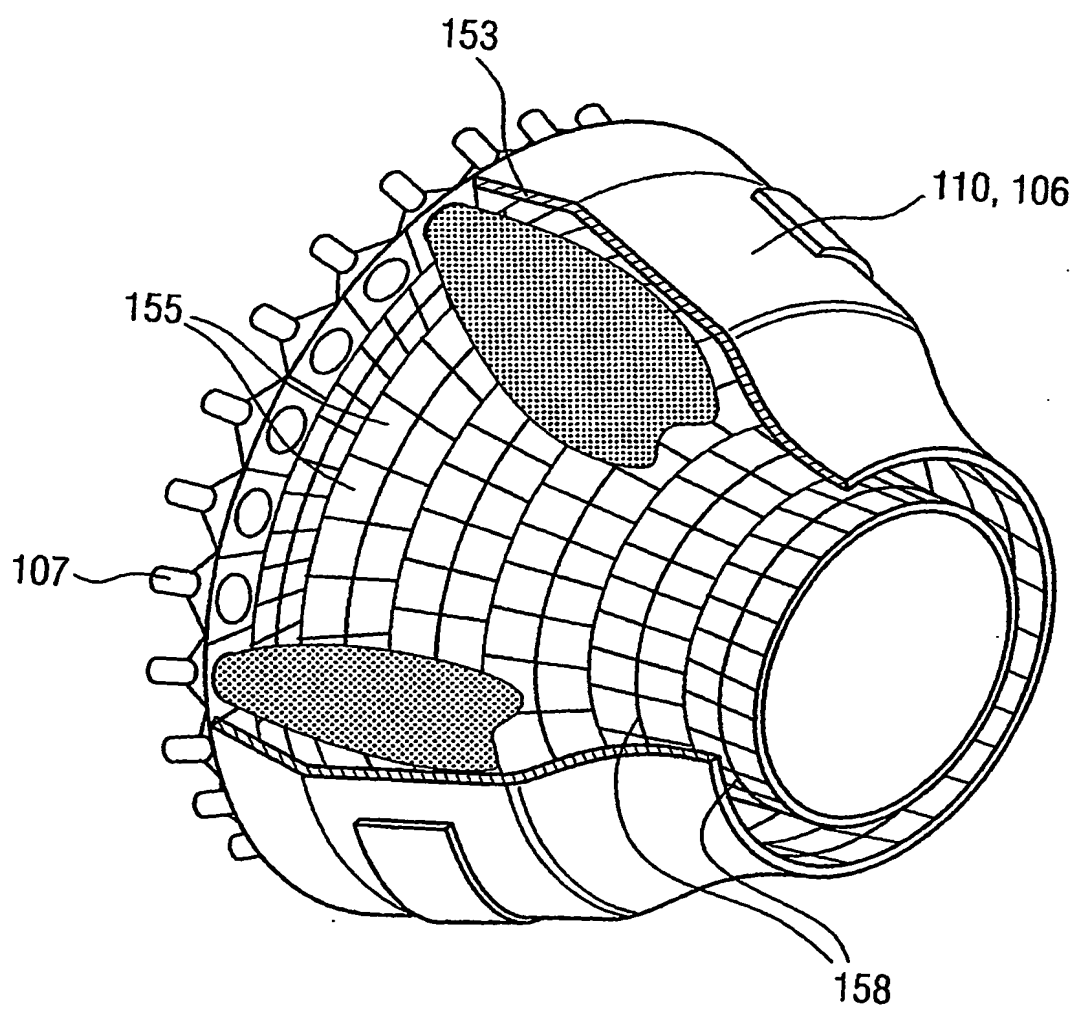
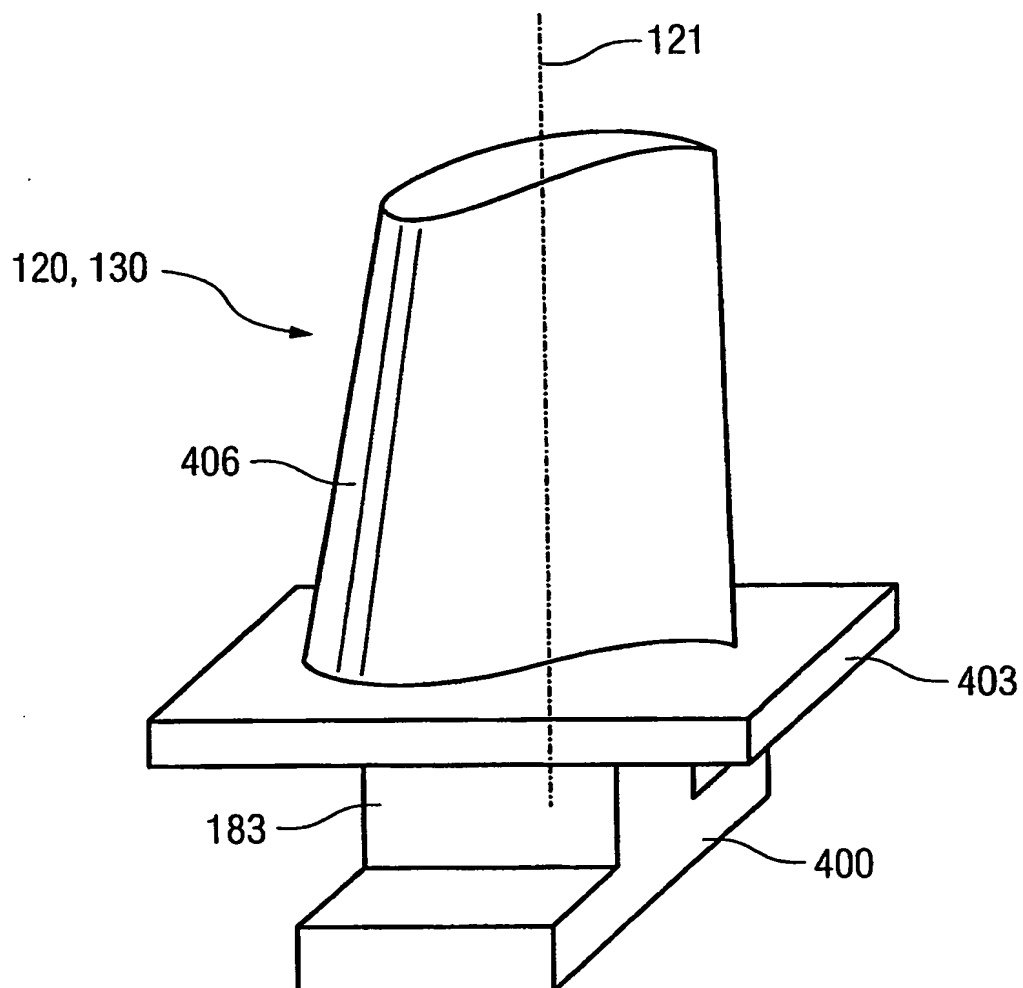


FIG 5



Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/010025

International filing date: 08 September 2004 (08.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP
Number: 03023644.2
Filing date: 17 October 2003 (17.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.